

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

28 OCT 2004
PCT/JP 03/04581
10.04.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日
Date of Application:

2002年 4月12日

出願番号
Application Number:

特願2002-110706

[ST.10/C]:

[JP2002-110706]

出願人
Applicant(s):

科学技術振興事業団

REC'D 06 JUN 2003

WIPO PCT

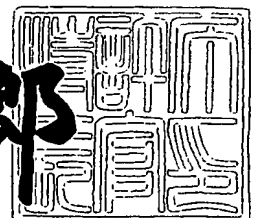
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 5月20日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3036735

BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願

【整理番号】 Y13-P536

【提出日】 平成14年 4月12日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G01N 27/72

【発明者】

 【住所又は居所】 岩手県盛岡市向中野字八日市場 37-1

 【氏名】 高橋 正氣

【特許出願人】

 【識別番号】 396020800

 【氏名又は名称】 科学技術振興事業団

【代理人】

 【識別番号】 100108671

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 西 義之

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 048541

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 図面 1

 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 クロムを含むニッケル基合金の粒界腐食の非破壊検査方法および検査装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 クロムを含むニッケル基合金の熱鋭敏化による粒界腐食を検査する方法において、該合金のクロム欠乏相のクロム濃度に対応するキュリー温度の最低から最高までの範囲内における測定温度範囲を等分した各測定温度でのテストピースの飽和磁化 $M_s(T_i)$ を測定することにより、下記の式(1)に基づいて v_k を算出することによりクロム欠乏相の体積をクロム濃度別に定量的に求めることを特徴とするクロムを含むニッケル基合金の粒界腐食の非破壊検査方法。

【数 1】

$$M_s(T_i) = \sum_{k=1}^i \frac{v_k M_k(T_i)}{V} \quad (1)$$

ただし、 v_k はクロム濃度 C_k をもつクロム欠乏相の体積、 V はテストピースの体積、 k は測定条件に合わせて、測定温度 T_{min} と測定温度 T_{max} の間を n 等分して決める自然数、 $M_k(T_i)$ は測定温度 T_i におけるクロム濃度 C_k をもつクロム欠乏相の予め求めた下記の(a)、(b)、(c)のデータに基づく飽和磁化である。

(a) クロム欠乏相の絶対温度 0 Kにおける飽和磁化とクロム濃度の関係

(b) クロム欠乏相のキュリー温度とクロム濃度の関係

(c) クロム欠乏相の飽和磁化と測定温度の関係

【請求項 2】 冷媒槽の中央部に設けられたテストピース収容部、該収容部の内壁に取り付けられたテストピース励磁器、テストピースを励磁器の中心位置に装入する支持体、テストピースの周囲に取り付ける磁束検出器、冷媒槽に冷媒を供給し、冷媒から発生した冷却ガスをテストピース収容部に流入させ、循環して冷却する冷凍機、テストピースの下部に設けた加熱用ヒーター、冷媒および加熱用ヒーターによりテストピースの測定温度を制御する手段、からなることを特徴とする請求項 1 記載の非破壊検査方法に使用するためのテストピースの磁気特

性検出装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、インコネル合金に代表されるクロムを含むニッケル基合金の熱鋭敏化による粒界腐食の非破壊検査方法および検査装置に関する。

【0002】

【従来技術】

クロムを含むニッケル基耐熱合金の代表的な合金であるインコネル合金は、ニッケルと約15～23wt%のクロムを主成分とする耐熱合金であり、鉄、コバルト、モリブデンを含む場合がある。代表的なインコネル600合金（Ni76.0%、Cr15.5%、Fe7.8%、Mn0.4%、Si0.2%、C0.08%：重量%）は、原子炉周辺機器、火力発電プラント、化学プラントなどに使用されているが、溶接時などの熱処理や高温長時間保持などによる熱鋭敏化により結晶粒界に沿ってクロム炭化物が析出し、クロム欠乏層が生じる。そして、このクロム欠乏層が応力腐食割れの原因の1つとなる。

【0003】

このような応力腐食割れの検査方法としては、従来、テストピースを動作環境に置き、定期的に取り出して、化学薬品による腐食を行い光学顕微鏡で観察する方法や電気化学的にクロム炭化物の析出物を腐食して調べる方法やシャルピー試験など、いずれも破壊試験での検査が行われている。

例えば、特公平2-54501号公報には硝酸を含む水溶液中でニッケルが活性溶解を起こす電位で分極を行い、クロムを含むニッケル基合金のクロム欠乏層を検出する粒界腐食試験方法が開示されている。

含フェライト系ステンレス鋼や低合金鋼などの鉄基合金製品の実機部材における高温時効脆化や歪損傷の検知に磁気測定方法を用いることは公知である（特公平7-6950号公報、特開平4-218764号公報）。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

上述のとおり、インコネル合金に代表されるクロムを含むニッケル基合金は熱鋭敏化により結晶粒界付近にクロム炭化物が析出し、クロム欠乏相ができる。図1は、インコネル600合金の結晶粒界付近にクロム炭化物が析出した場合のクロム濃度の分布を模式的に示したものであり、例えば、図示のように、10wt%以下のクロム濃度が結晶粒界にできると応力腐食割れの危険が高まる。このクロム濃度分布はインコネル600合金構造材の溶接時の熱処理またはインコネル600合金構造体を600℃から700℃に長時間保持するときのクロム炭化物の析出によって生じ、保持時間によっても分布が変化する。

【0005】

クロム欠乏相の従来の検査方法は上記のように表面を腐食したり、破断させたりするために破壊を伴い非破壊検査の理念に反する方法である。また、表面のクロム欠乏相の情報しか得ることが出来なかった。また、欠乏相のクロム濃度および欠乏相の体積を定量的に調べることは時間と多大な労力を必要とする。

磁化率を測定する従来の方法は、結晶粒界付近のクロム原子の析出物やクロム欠乏相を定性的に観測することしかできない。

Fe基合金部材の上記の磁気測定法は相変態に基づく飽和磁化などの変化を既知データと対比演算するものであり、クロムを含むニッケル基合金のクロム炭化物の析出に伴うクロム欠乏相のクロム濃度別体積を求めることはできない。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、クロムを含むニッケル基合金の粒界腐食割れの原因となるクロム欠乏相の存在を磁気的な手段を用いることによって定量的に測定できる非破壊検査方法およびそのための検査装置を開発した。

【0007】

すなわち、本発明は、クロムを含むニッケル基合金の熱鋭敏化による粒界腐食を検査する方法において、該合金のクロム欠乏相のクロム濃度に対応するキュリー温度の最低から最高までの範囲内における測定温度範囲を等分した各測定温度でのテストピースの飽和磁化 $M_s(T_i)$ を測定することにより、下記の式(1)に基づいて v_k を算出することによりクロム欠乏相の体積をクロム濃度別に定

量的に求めることを特徴とするクロムを含むニッケル基合金の粒界腐食の非破壊検査方法である。

【数 2】

$$M_s(T_i) = \sum_{k=1}^i \frac{v_k M_k(T_i)}{V} \quad (1)$$

ただし、 v_k はクロム濃度 C_k をもつクロム欠乏相の体積、 V はテストピースの体積、 k は測定条件に合わせて、測定温度 T_{min} と測定温度 T_{max} の間を n 等分して決める自然数、 $M_k(T_i)$ は測定温度 T_i におけるクロム濃度 C_k をもつクロム欠乏相の予め求めた下記の (a), (b), (c) のデータに基づく飽和磁化である。

- (a) クロム欠乏相の絶対温度 0 K における飽和磁化とクロム濃度の関係
- (b) クロム欠乏相のキュリー温度とクロム濃度の関係
- (c) クロム欠乏相の飽和磁化と測定温度の関係

【0 0 0 8】

また、本発明は、冷媒槽の中央部に設けられたテストピース収容部、該収容部の内壁に取り付けられたテストピース励磁器、テストピースを励磁器の中心位置に装入する支持体、テストピースの周囲に取り付ける磁束検出器、冷媒槽に冷媒を供給し、冷媒から発生した冷却ガスをテストピース収容部に流入させ、循環して冷却する冷凍機、テストピースの下部に設けた加熱用ヒーター、冷媒および加熱用ヒーターによりテストピースの測定温度を制御する手段、からなることを特徴とする上記の非破壊検査方法に使用するためのテストピースの磁気特性検出装置である。

【0 0 0 9】

以下は、クロムを含むニッケル基合金の代表的なものとして知られるインコネル 6 0 0 合金について具体的に説明するが、本発明の方法の検査対象は該インコネル合金に限定されるものではない。インコネル合金には、インコネル 6 0 0、インコネル 6 0 1、インコネル 6 2 5、インコネル 6 9 0、インコネル 6 1 7 などがあり、インコネル 6 0 0 合金の成分の概略値はニッケル 7 4 wt%、クロム 1 6 wt%、Fe 1 0 wt% からなる。本発明において、クロムを含むニッケル基合金

とは、これらのインコネル合金と同様にクロム炭化物の粒界析出を起こす程度にクロムを含有するニッケル基合金をいう。

【0010】

インコネル600合金のキュリー温度(磁気遷移温度)は109 Kである。インコネル600合金の熱鋭敏化のメカニズムおよび熱鋭敏化が起こる温度はこれまでの多くの研究で調べられてきた。これまでの熱鋭敏化の検証は化学薬品を用いた腐食や電気化学的な腐食によって行われ、熱鋭敏化が進む温度は600から700℃であることが報告されている。

【0011】

クロムを含むニッケル基合金は熱鋭敏化により結晶粒界付近にクロム炭化物が析出するが、クロム欠乏相のキュリー温度はクロム濃度に依存する。図2には、インコネル600合金についてのクロム欠乏相のキュリー温度とクロム濃度との関係を示す。クロム濃度14 wt%で勾配が少し変わるがクロム濃度の減少にほぼ比例してキュリー温度は高くなる。これまでの研究からクロム濃度が最も低いのは6 wt%であり、この濃度に対応するキュリー温度は450 Kである。

【0012】

本発明の検出方法では、このキュリー温度とクロム濃度の関係に基づく予め求めた測定温度 T_i におけるクロム濃度 C_k をもつクロム欠乏相の飽和磁化と、クロムを含むニッケル基合金のクロム欠乏相のクロム濃度に対応するキュリー温度の最低から最高までの温度である109 K～450 Kの範囲内における一定の測定温度範囲を等分した各測定温度でのテストピースの飽和磁化の測定値に基づいて、所定の演算式によりテストピースのクロム欠乏相の平均の空間分布、すなわち結晶粒界付近のクロム欠乏相のクロム濃度別体積を定量的に測定するのが特徴である。

【0013】

本発明の方法により、溶接時や高温での長期間使用によりクロム炭化物が析出したクロムを含むニッケル基合金の結晶粒界近傍のクロム欠乏相のクロム濃度別体積を定量的に求めることができる。

【0014】

また、クロム欠乏相の体積 v_1, v_2, \dots, v_n の値からインコネル600 構造材の実質的なクロム炭化物の析出物の変化を定量的に求めることができる。

さらに、化学的不均一性は応力腐食割れの要因の一つであるが、例えば、10 wt%クロム濃度のクロム欠乏相の体積が分かることにより、シミュレーションなどにより応力腐食割れの起こる確率が計算できる。

【0015】

【発明の実施の形態】

クロムを含むニッケル基合金のクロム濃度 C_k をもつクロム欠乏相の体積 v_k を求める方法は以下の解析手順に基づいてプログラム化されている。

クロムを含むニッケル基合金の代表的なものであるインコネル600合金は、炭化物の析出を伴わない化学的に均一な組成の場合、キュリー温度 (109 K) 以上で飽和磁化がゼロである。しかし、クロム欠乏相が存在する場合にはクロム欠乏相のクロム濃度に依存し、109 K以上の温度でも、飽和磁化をもつ。109 K以上の測定温度 T_i でテストピースの飽和磁化を測定した場合、その飽和磁化 $M_s(T_i)$ は、下記 (1) の計算式で求めることができる。

【0016】

【数3】

$$M_s(T_i) = \sum_{k=1}^i \frac{v_k M_k(T_i)}{V} \quad (1)$$

【0017】

v_k はクロム濃度 C_k をもつクロム欠乏相の体積、 V はテストピースの体積、 k は測定条件に合わせて、測定温度 T_{min} と測定温度 T_{max} の間を n 等分して決める自然数である。 n の数は多いほど分布を正確に測定でき、少ないと分布を大雑把にしか捉えられない。測定温度 T_{min} は、原理的にはクロムを含むニッケル基合金のキュリー温度より低い温度から測定すればよいので105 K、100 Kでもよい。上限の測定温度 T_{max} は450 Kとすることが望ましいが、室温300 Kとすれば、クロム欠乏相の16 wt%から9 wt%の範囲の濃度分布を計測することになる。以下は、 T_{min} を100 K、 T_{max} を室温300 Kとした場合について説明する。

【0018】

$M_k(T_i)$ は測定温度 T_i におけるクロム濃度 C_k をもつクロム欠乏相の予め求めた下記の (a), (b), (c) のデータに基づく飽和磁化である。

(a) クロム欠乏相の絶対温度 0 K における飽和磁化とクロム濃度の関係

(b) クロム欠乏相のキュリー温度とクロム濃度の関係

(c) クロム欠乏相の飽和磁化と測定温度の関係

【0019】

具体的には、クロム濃度 C_k をもつクロム欠乏相の絶対温度 0 K における飽和磁化 $M_k(0)$ を求める。クロム濃度 C_k をもつクロム欠乏相のキュリー温度 T_c^k を求める。規格化した飽和磁化 $M_k(T_i) / M_k(0)$ と T_i / T_c^k の関係 (c) から T_i における飽和磁化 $M_k(T_i) / M_k(0)$ が求まる。飽和磁化 $M_k(T_i) / M_k(0)$ と先に求めておいた $M_k(0)$ を用い、 T_i におけるクロム濃度 C_k をもつクロム欠乏相の飽和磁化 $M_k(T_i)$ を求めることができる。

式 (1) の $M_k(T_i)$ を以上の方法で予め求めておき、テストピースの T_i K における飽和磁化 $M_s(T_i)$ を計測することにより式 (1) の連立方程式を解くことにより v_k を求めることができる。

【0020】

図 3 に、インコネル 600 合金のクロム欠乏相の体積 v_k とクロム濃度 C_k の関係を予め求めた数値を示す。図 4 には、インコネル 600 合金より得られたクロム欠乏相の絶対温度 0 K における飽和磁化とクロム濃度との関係を予め求めた値を示す。また、図 5 に、インコネル 600 合金の欠乏相のクロム濃度が 14 wt % 以上の場合の飽和磁化と各測定温度との相関をキュリー温度および飽和磁化ともに規格化して示す。また、図 6 に、同じくクロム濃度が 14 wt % 未満の場合について示す。

【0021】

図 4 から、絶対温度 0 K におけるクロム濃度 C_k におけるクロム欠乏相の飽和磁化を求めることができる。また、図 2 から、クロム濃度 C_k におけるキュリー温度を求めることができる。このクロム濃度 C_k におけるキュリー温度と測定温

度 T_i との比から図 5 または図 6 を利用し、測定温度 T_i におけるクロム濃度 C_k をもつクロム欠乏相の飽和磁化 $M_k(T_i)$ が求まる。

【0022】

一方、測定温度 T_i でのテストピースの飽和磁化 $M_s(T_i)$ の計測値は磁化曲線を計測することによって求める。測定温度 T_i での磁化曲線は常磁性状態と強磁性状態が共存している。強磁性状態はクロム濃度が低く、キュリー温度が測定温度 T_i 以下の領域から生じる。

【0023】

式 (1) において、 v_k 以外は全ての物理量が上記の方法で求まる。未知数 v_k は n 個あり、式 (1) も n 個あるので、未知数 v_k を連立方程式を解くことにより求めることができる。

【0024】

上記の過程をたどり、 v_1, v_2, \dots, v_n を求めるためには、実際に $M_s(T_i)$ を求めなければならない。上記の方法で、 $M_s(T_i)$ を直接求める際には、冷媒およびヒータを用いてテストピースを各測定温度になるように制御し、外部から、例えば、 $0 \sim 2 \times 10^4$ Oe の範囲の磁場を加えて計測する。強い磁場を発生させるためには測定装置の大型化などの問題がある。そこで、弱い磁場で簡易的に求める方法を次に示す。

【0025】

飽和磁化と弱い磁場での測定温度 T_i における磁化率 $\chi_0(T_i)$ との間には下記の (2) 式で表される簡単な相関がある。

$$\chi_0(T_i) = A M_s(T_i) \quad (2)$$

A は比例乗数である。

【0026】

例えば、50 Oe での磁化を磁化率 χ_0 とすると、図 7 には、 $\chi_0(T_i)$ と $M_s(T_i)$ の相関をとってある。 $\chi_0(T_i)$ と $M_s(T_i)$ の間には非常に良い相関があることを示す。 A は測定温度やクロム濃度にはほとんど独立な定数である。測定温度 T_i における飽和磁化 $M_s(T_i)$ を直接求める代わりに弱い磁場の磁化を求め、(2) 式の相関から間接的に求めることが出来る。 A の値は予め求め

ておく。

【0027】

上述した各温度での測定により得られた磁化特性は、50 0eという弱い磁場での磁化であるので、テストピースの飽和磁化の値を直接求めることが出来ない。ゆえに、予め、通常の磁化測定により磁化特性を得るための係数を求める必要があるが、この係数は、既知の実測材料と同じテストピースで予め測定し、前もって求めておくことができる。

【0028】

上述のようにして求めた擬似的磁化特性により磁化率の値が求められる。この値からクロム原子の析出によるテストピースの内部の実質的な熱鋭敏化の存在を確認し、その量を定めることができる。

【0029】

ここで、定数Aは材料の内部構造によって定まるが、テストピースについて、この定数Aをテストピースと同種の材料のテストピースで前もって求めておき、それらの定数を用いて、上記式(2)から、磁化率の値とクロム欠乏相の体積比の関係を求める。上述の測定で求めた磁化率の値に対応する、熱鋭敏化によって変態したクロム欠乏相の体積が容易に求められる。したがって、実際に、 ν_1 , ν_2 , ... ν_n を求める際には強い磁場を必要としない。

【0030】

したがって、本発明のインコネル600合金構造材の熱鋭敏化の非破壊検査方法によれば、測定により得られた疑似的な磁化曲線から磁化率の値を求め、図10に例示する如きクロム欠乏相の大きさを非破壊で正確に求めることができ、熱鋭敏化した材料とその材料の標準的な関係とを比較することで、インコネル600合金構造材の熱鋭敏化によるクロム欠乏相を非破壊的に測定できる。上記の解析は予めプログラムされた演算装置で簡単にできる。

【0031】

図8は、本発明の方法を実施するために使用する磁気特性検出装置の概念的な部分断面図である。図8に示すように、冷媒槽1の中央部にテストピース収容部2を設け、収容部2の内壁に電磁石または超伝導磁石からなる励磁器3を取り付

ける。冷媒槽 1 には冷凍機 4 から冷媒を供給管 5 から供給する。テストピース収容部 2 の下部には冷媒からのガスをテストピース収容部 2 に流入させる冷却ガス供給管 6 を設ける。テストピースを冷やしたガスはテストピース収容部 2 の上方から冷却ガス排出管 7 を経て冷凍機 4 へ循環させる。

【 0 0 3 2 】

テストピース 8 はテストピース支持体に取り付けて、テストピース 8 が励磁器 3 の中心位置になるように装入する。図 8 では、テストピース 8 をテストピース支持棒 9 の下部に取り付け、支持棒 9 をテストピース収容部 2 の中心部に上方からテストピース 8 が励磁器 3 の中心位置になるように装入した状態を示す。テストピース 8 の周囲に磁束検出器 1 0 を取り付ける。磁束検出器 1 0 からの計測データは導線 1 1 を介して磁化特性を解析し、クロム欠乏相の体積を算出する演算装置 1 2 に取り込まれる。

【 0 0 3 3 】

励磁器 3 にはコントローラ（図示せず）により励磁電流を供給する。テストピース収容部 2 の底部近くのテストピース下部にはテストピース 8 の測定温度をコントロールするためのヒータ 1 3 を設置する。支持棒 9 の下端にはテストピース 8 の温度測定用の温度計 1 4 を設置する。冷媒としては液体窒素を使用できる。

【 0 0 3 4 】

この磁気特性検出装置を用いて、まず、テストピースの温度が冷媒および加熱用ヒーターによりテストピースの測定温度を制御する手段（図示せず）を用いて均一にコントロールされた後、コントローラにより励磁器 3 に励磁電流が供給され、このとき磁束検出器 1 0 に誘起した電圧の測定データが、演算装置 1 2 に導かれて増幅積分され、その結果、測定温度のテストピースの磁化特性が得られ、解析プログラムにより演算されたクロム欠乏相の体積が表示装置 1 5 に表示される。さらに、等分された各測定温度で磁化特性の測定を繰り返す。これにより、クロム欠乏相のクロム濃度に対応するキュリー温度の最低から最高までの範囲内における測定温度範囲を等分した各測定温度でのテストピースの飽和磁化 $M_k(T_i)$ が測定できる。

【 0 0 3 5 】

【実施例】

実施例 1

インコネル 6 0 0 合金を 7 0 0℃で 1 0 時間時効してテストピースとした。このテストピースを図 8 に示すような検査装置を用いて飽和磁化を測定した。測定温度は、1 0 0 K から 3 0 0 K の温度範囲を 1 0 等分した。各測定温度の磁化曲線は図 9 に示すようになった。図 9 に示す磁化曲線から測定温度 T_i での飽和磁化 $M_s(T_i)$ を磁化曲線を外挿し縦軸（外部磁場ゼロ）の交点から求める。その結果の測定温度 T_i と飽和磁化 $M_s(T_i)$ （単位 emu/g ）の関係を表 1 に示す。

【0 0 3 6】

【表 1】

700℃で 1 0 時間時効したインコネル 6 0 0 の各温度での飽和磁化

温度	100 K	120 K	140 K	160 K	180 K	200 K	220 K	240 K	260 K	280 K	300 K
$M_s(T_i)$	11.8	8.42	5.23	2.75	1.27	0.58	0.271	0.13	0.067	0.037	0.015

【0 0 3 7】

ν_k ($k=1, 2, 3, \dots, 10$) は以下のように演算して求めた。

$M_s(300)$ は、式 (1) において、 $T_i = 300$ 、 $k = 1$ として、下記の式 (3) で表される。

$$M_s(300) = \nu_1 M_1(300)/V \quad (3)$$

【0 0 3 8】

300 K 以上のキュリー温度をもつクロム欠乏相はクロム濃度が 10.2 wt% 以下である。いま、300 K 以上のキュリー温度をもつクロム欠乏相をキュリー温度 350 K のクロム欠乏相で代表させる。キュリー温度が 350 K のクロム欠乏相のクロム濃度は、図 2 から 8.82 wt% であるので、絶対温度 0 K での飽和磁化は、図 4 から 38.3 emu/g となる。クロム濃度 8.82 wt% でのキュリー温度は 350 K であるので、300 K での飽和磁化は、図 6 から $300/350$ ($= 0.86$) に対する規格化された飽和磁化は 0.52 で、予め求めたデータに基づく飽和磁化は 38.3×0.52 すなわち $M_1(300) = 19.9 \text{emu/g}$ となる。 $M_s(300)$ は、表 1 から $M_s(300) = 0.015 \text{emu/g}$ となる。よって、 ν_1/V は 7.5×10^{-4} となる。

【0039】

同じように、キュリー温度が280 K以上300 K未満すなわちクロム濃度が11.xwt %以下10wt%以上の相の体積 v_2 も、下記の式(4)により求めることができる。

$$M_s(280) = \{v_1 M_1(280) + v_2 M_2(280)\} / V \quad (4)$$

【0040】

$M_s(280) = 0.037 \text{ emu/g}$ は実測値(表1)から求まる。 v_1/V は前過程で 7.5×10^{-4} と求まっている。 $M_1(280)$ はクロム濃度8.82 wt%での280 Kでの飽和磁化であるので、図6から $280/350 = 0.80$ に対する規格化した飽和磁化は0.602であり、予め求めたデータに基づく飽和磁化は 38.3×0.602 すなわち 23.0 emu/g となる。

【0041】

$M_2(280)$ はクロム濃度が10.7 wt% (キュリー温度300 K)での飽和磁化である。 $M_2(280)$ の絶対温度0 Kでの飽和磁化は、図4から 33.8 emu/g であるので、図6から、 $280/300 (= 0.93)$ での規格化された飽和磁化は0.36であるので、予め求めたデータに基づく飽和磁化は 33.8×0.36 から280 Kにおける $M_2(280) = 12.2 \text{ emu/g}$ が求まる。これらの値を式(4)に代入し、 $0.037 = 7.7 \times 10^{-4} \times 23.0 + 12.2 v_2 / V$ より、 $v_2 / V = 1.58 \times 10^{-3}$ となり、 v_2 が求まる。

以上の操作を繰り返すことにより、その他の体積比 v_3/V , v_4/V , ..., v_{10}/V の値が求まる。

【0042】

実際のインコネル600合金には時効前からクロムの析出物が存在している。このことを考慮して求めた結晶粒界近傍のクロム欠乏相のクロム濃度と体積の関係を図10、図11に示す。

【0043】

図10には、700℃で1時間と10時間時効処理したことによって析出した結果を示している。図11には、700℃で10時間と100時間時効処理したことによって析出した結果を示している。これらの結果は、時効後の析出物の体積から時効する前の体積を差し引いた結果を示す。図11には、クロムの析出物

が結晶粒界に析出したとし、クロム析出物の粒界付近の分布を計算した結果である。時効時間によりクロム欠乏相の体積が増加し、時効時間が10時間で欠乏相が広がる(図10)。その後、周りからクロムが供給され回復する(図11)。この現象は電子顕微鏡観察の結果と一致する。

【0044】

また、先に求めた、 v_1, v_2, v_3, \dots から結晶粒を球とみなして結晶粒界近傍のクロム欠乏相の分布を簡単な方法で求めることができる。すなわち、結晶粒を球として、その半径を r 、体積を V 、クロム濃度 C_k のクロム欠乏相の厚さを d とすると、 $v_k/V = (4\pi r^2 d) / (4/3\pi r^3) = 3d/r$ から、 v_k/V は求まっているのでクロム欠乏相の厚さ d を各クロム濃度に対して求めることができる。図12、図13にその結果を示す。横軸は結晶粒界を0nmとしたクロム欠乏相の厚さ(nm)である。

【0045】

上記の例は110 Kから300Kの温度範囲を10等分した例を示したが、温度範囲に必要な情報に応じて適当にとることが出来る。また、さらに細かく等分することによりクロム欠乏相の濃度分布に関する情報をよりきめ細かく得ることが出来る。

【0046】

【発明の効果】

本発明により、磁化測定器で、飽和磁化を直接測定し、あるいは磁化率を測定して、磁化率を用いて間接的に飽和磁化を測定し、その大きさとクロム欠乏相の予め求めたデータに基づく飽和磁化からクロムを含有するニッケル基合金のクロム濃度ごとのクロム欠乏相の体積を求めることができる。

【0047】

それゆえ、本発明の方法によれば、原子炉や火力発電所の発電機などのインコネル600で代表されるクロムを含有するニッケル基合金で製造される構造物の熱鋭敏化の程度を、粒界腐食割れにより亀裂が発生する前段階で、非破壊的に正確に検査できる。なおかつ、小型の冷凍機を具える簡単な磁気特性検出装置で検査することができる。

【 0 0 4 8 】

化学的にしろ、電気化学的にしろ腐食による方法は非破壊検査にはならない。また、これまでの電気化学的腐食による方法はテストピース表面のクロム欠乏相の情報しか得られなかったのに対し、磁氣的な方法はテストピース表面および内部を含めたテストピース全体の平均の情報を得ることができる。本発明の方法は、測定精度の面からも従来の電気化学的腐食による方法より優れている。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

インコネル 6 0 0 合金の粒界付近でのクロム炭化物とクロム欠乏相のクロム濃度分布の模式図である。

【図 2】

インコネル 6 0 0 合金のクロム欠乏相のキュリー温度とクロム濃度の相関を示すグラフである。

【図 3】

インコネル 6 0 0 合金の粒界付近でのクロム濃度別のクロム欠乏相の体積の分布を例示するグラフである。

【図 4】

インコネル 6 0 0 合金のクロム欠乏相の絶対温度 0 K における飽和磁化とクロム濃度との相関を示すグラフである。

【図 5】

インコネル 6 0 0 合金のクロム欠乏相の各クロム濃度 ($14\text{wt}\% \leq C_{Cr} \leq 16\text{wt}\%$) における飽和磁化と温度（温度、飽和磁化共に規格化してある。）との関係を示すグラフである。

【図 6】

インコネル 6 0 0 合金のクロム欠乏相の各クロム濃度 ($9\text{wt}\% \leq C_{Cr} < 14\text{wt}\%$) における飽和磁化と温度（温度、飽和磁化共に規格化してある。）との関係を示すグラフである。

【図 7】

インコネル 6 0 0 合金の飽和磁化と磁化率の関係を示すグラフである。

【図 8】

本発明の方法を実施するために使用するテストピースの磁気特性検出装置の概念的な部分断面図である。

【図 9】

インコネル 6 0 0 合金を 7 0 0 ℃で 1 0 時間時効したテストピースの各測定温度における磁化曲線を示すグラフである。

【図 1 0】

インコネル 6 0 0 合金の 7 0 0 ℃で 1 時間、 1 0 時間の時効によって生じたクロム欠乏相のクロム濃度別分布を本発明の方法で実際に求めた結果の一例を示すグラフである。

【図 1 1】

インコネル 6 0 0 合金の 7 0 0 ℃で 1 0 時間、 1 0 0 時間の時効によって生じたクロム欠乏相のクロム濃度別分布を本発明の方法で実際に求めた結果の一例を示すグラフである。

【図 1 2】

図 1 0 に対応するクロム欠乏相の厚さ d を各クロム濃度に対して求めた結果の一例を示すグラフである。

【図 1 3】

図 1 1 に対応するクロム欠乏相の厚さ d を各クロム濃度に対して求めた結果の一例を示すグラフである。

【符号の説明】

- 1 冷媒槽
- 2 テストピース収容部
- 3 励磁器
- 4 冷凍機
- 5 冷媒供給管
- 6 冷却ガス供給管
- 7 冷却ガス排出管
- 8 テストピース

9 テストピース支持棒

1 0 磁束検出器

1 1 導線

1 2 演算装置

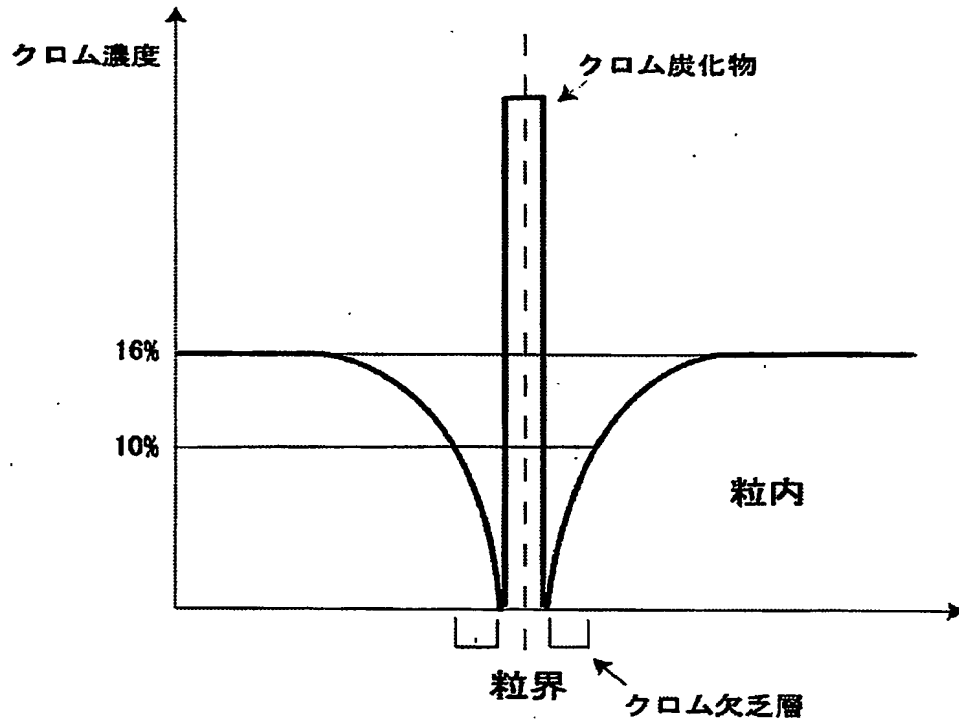
1 3 ヒータ

1 4 温度計

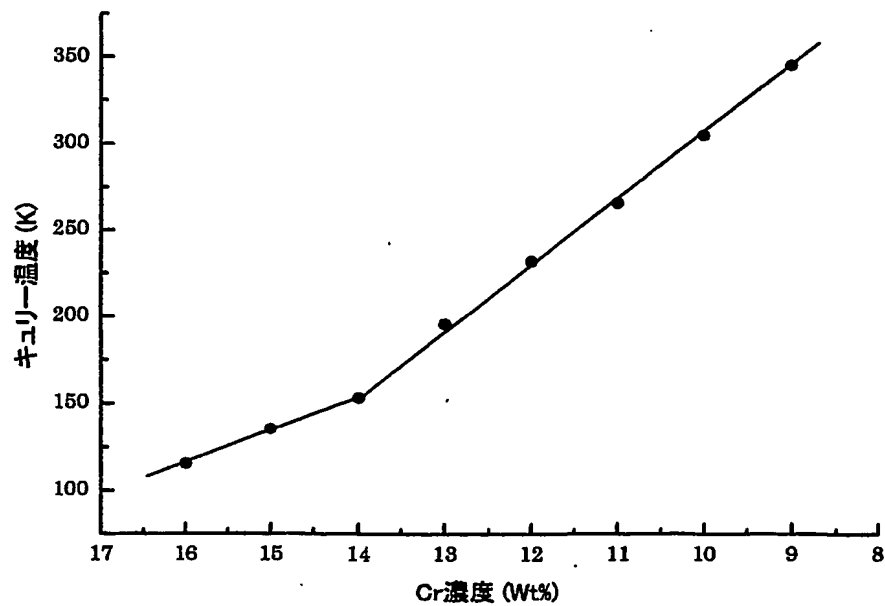
1 5 表示装置

【書類名】 図面

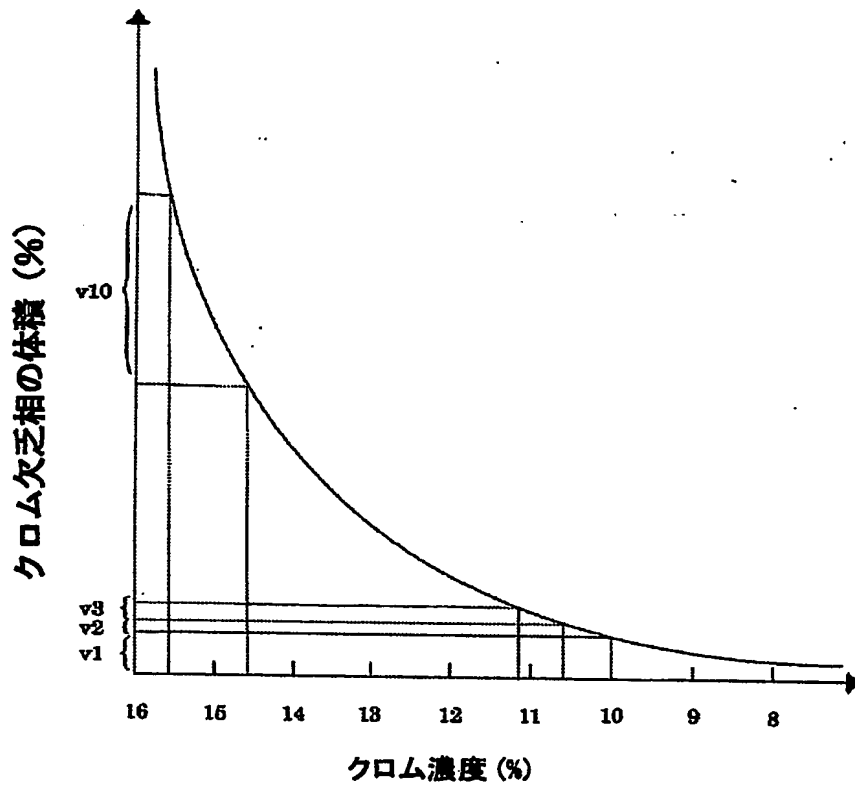
【図1】



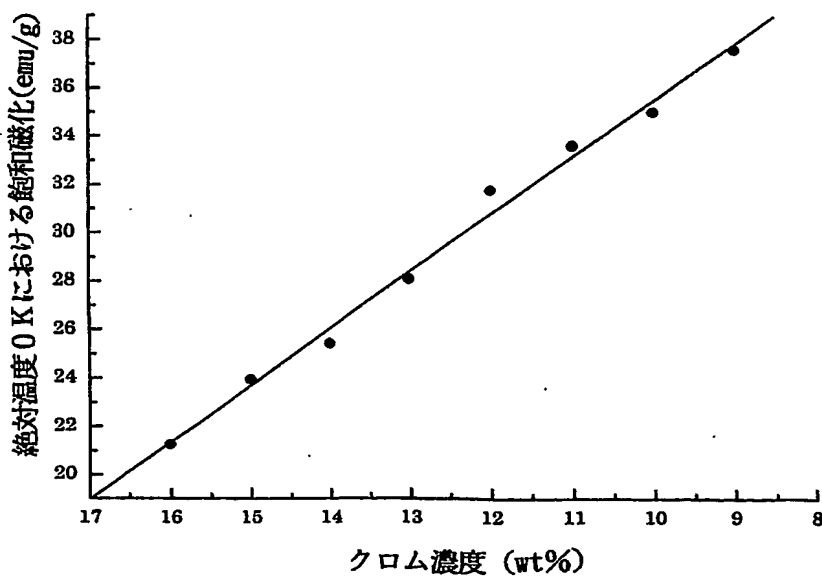
【図2】



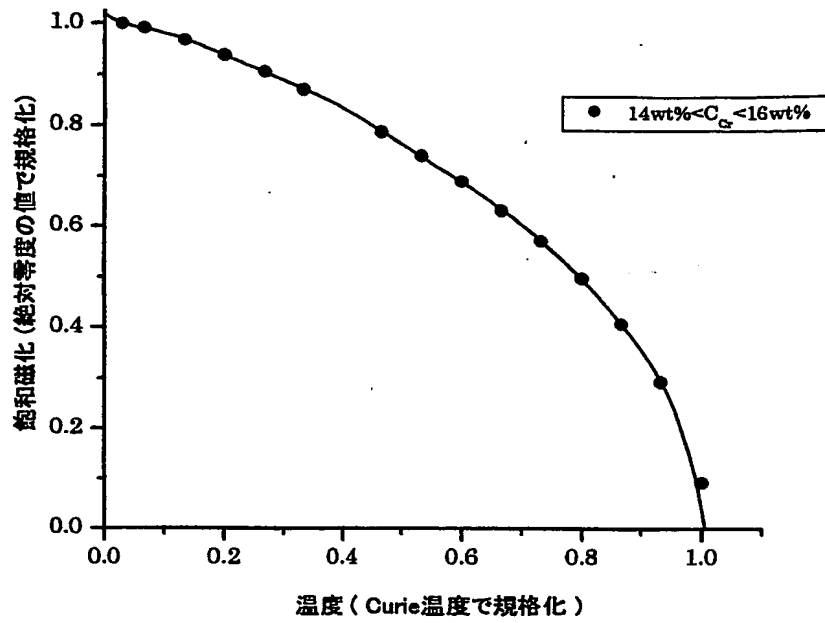
【図3】



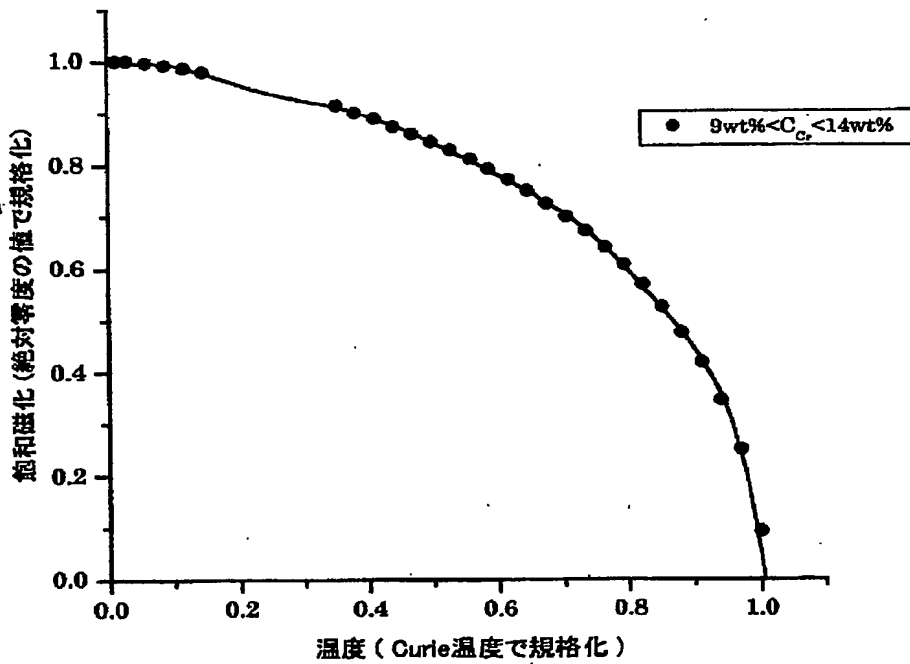
【図4】



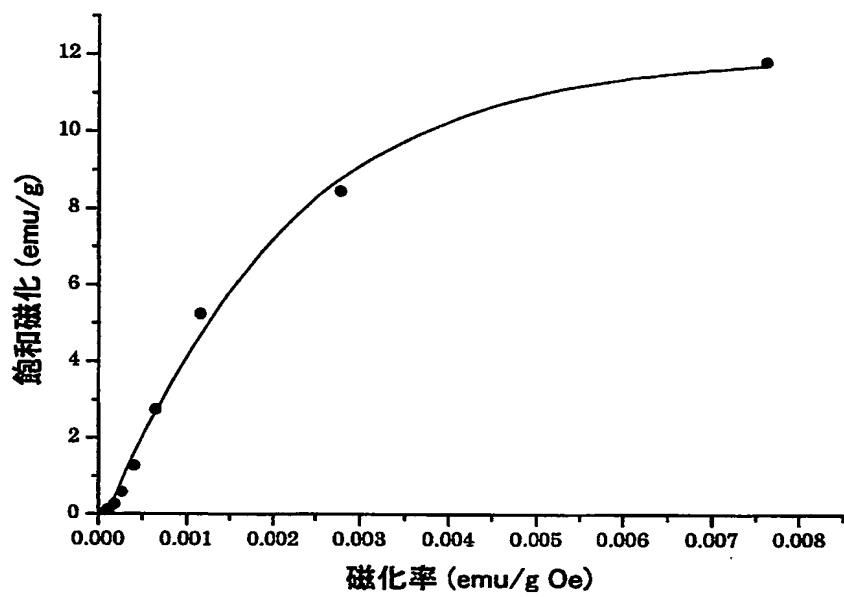
【図5】



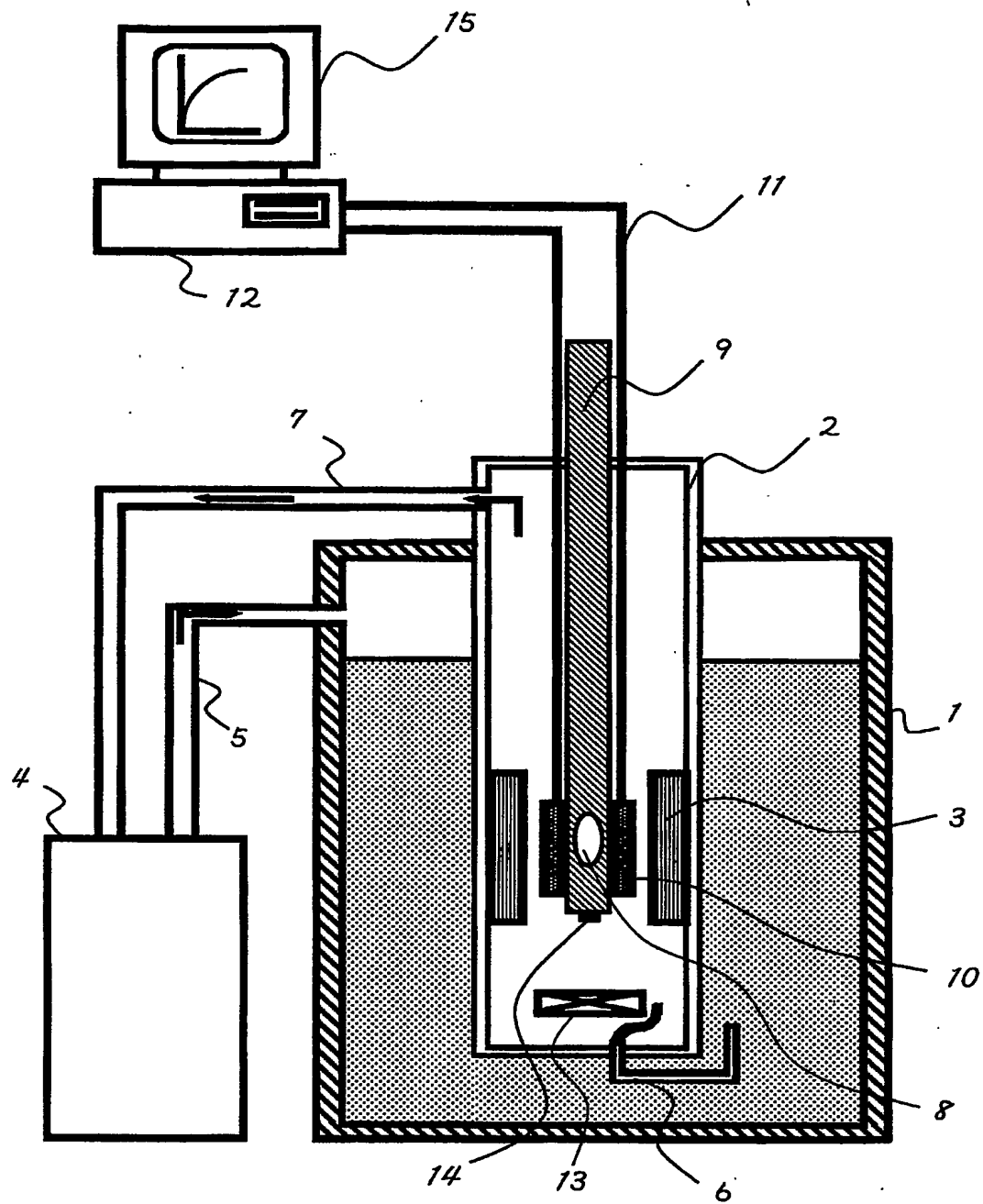
【図6】



【図 7】

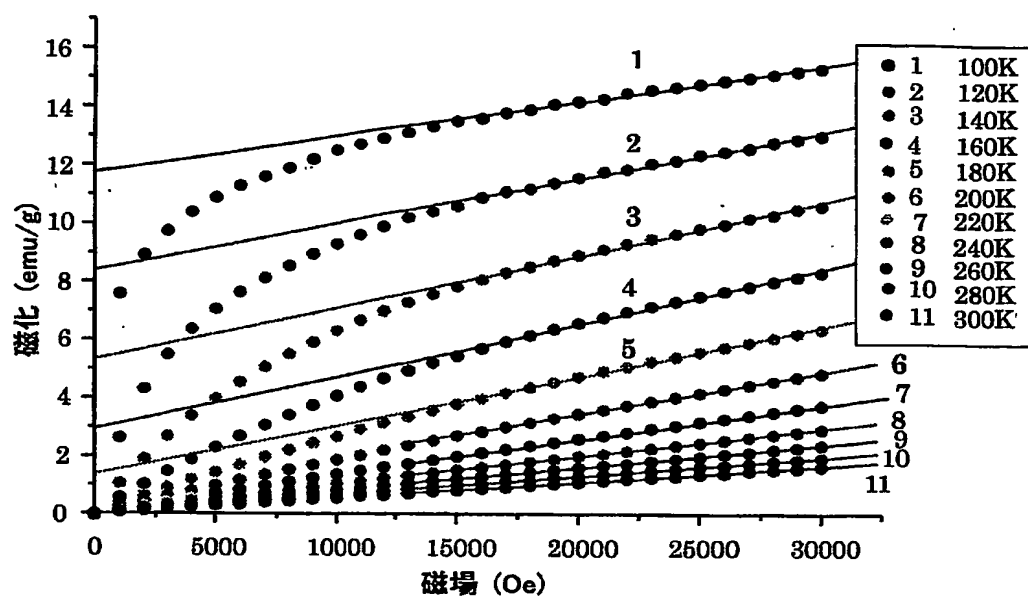


【図 8】

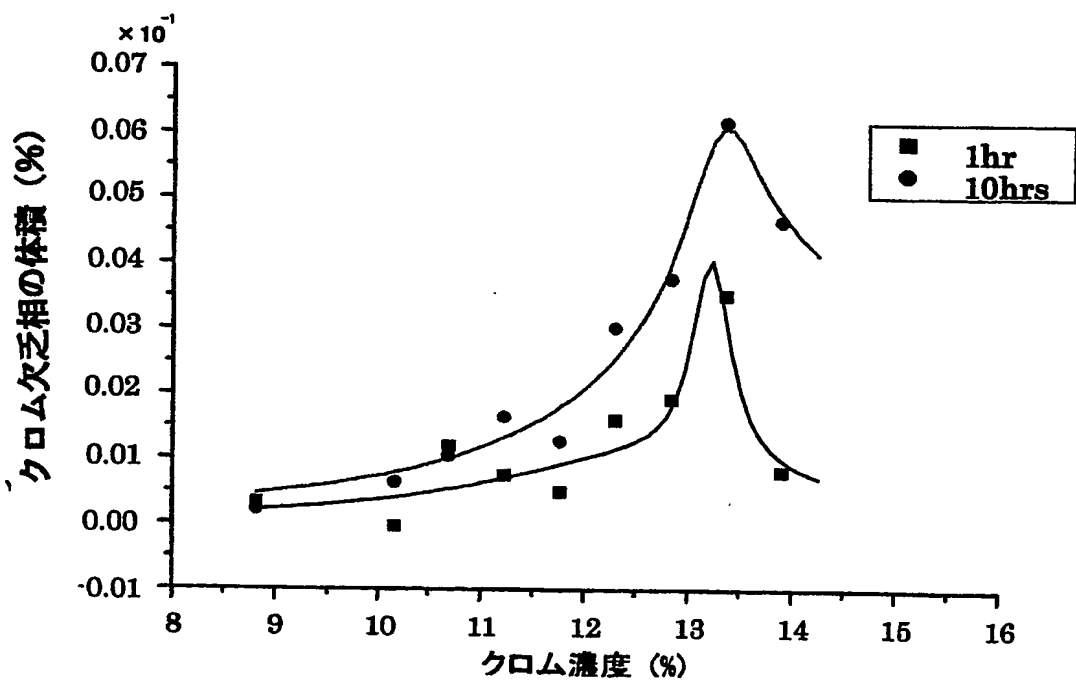


BEST AVAILABLE COPY

【図 9】

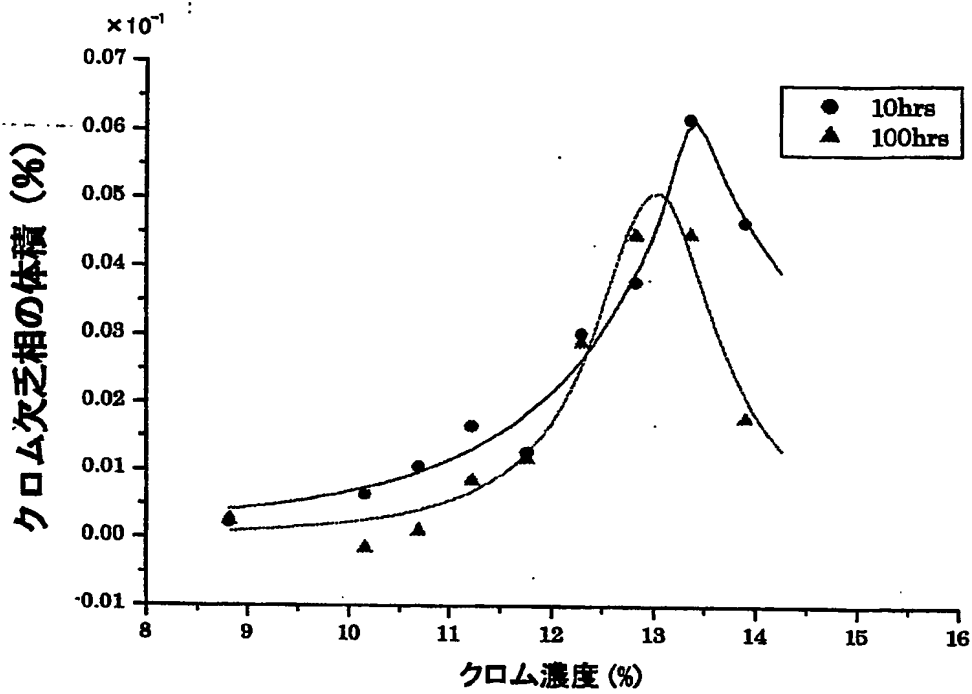


【図 10】

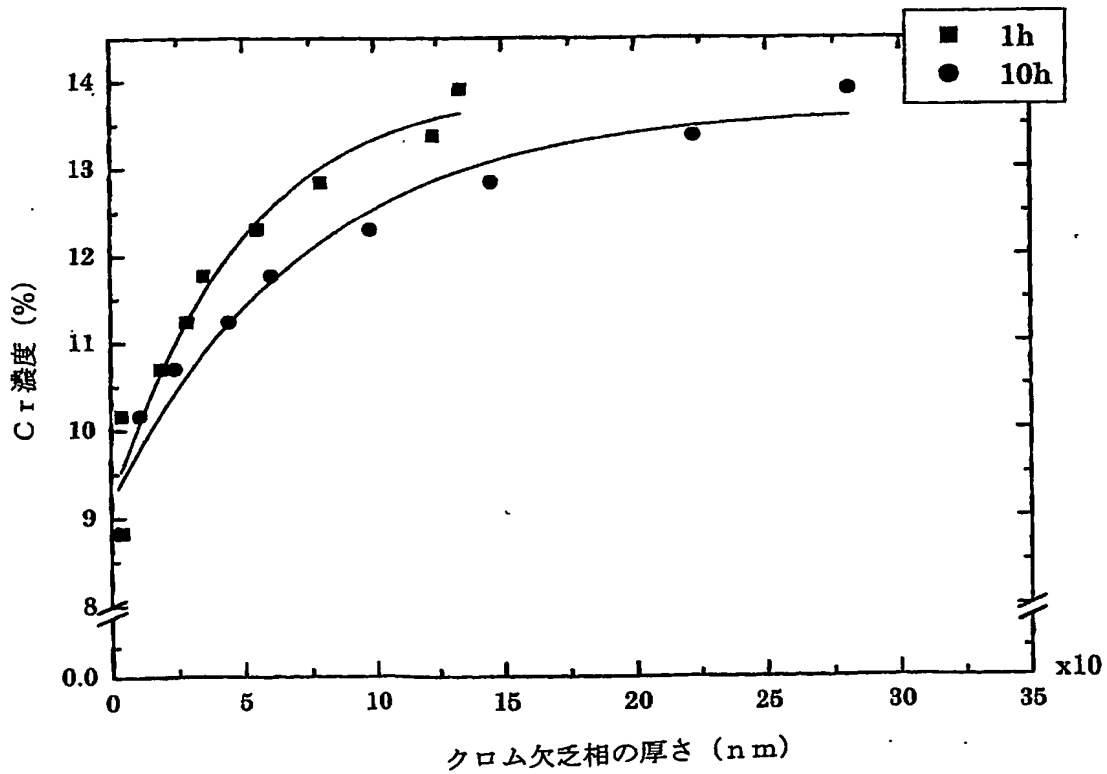


BEST AVAILABLE COPY

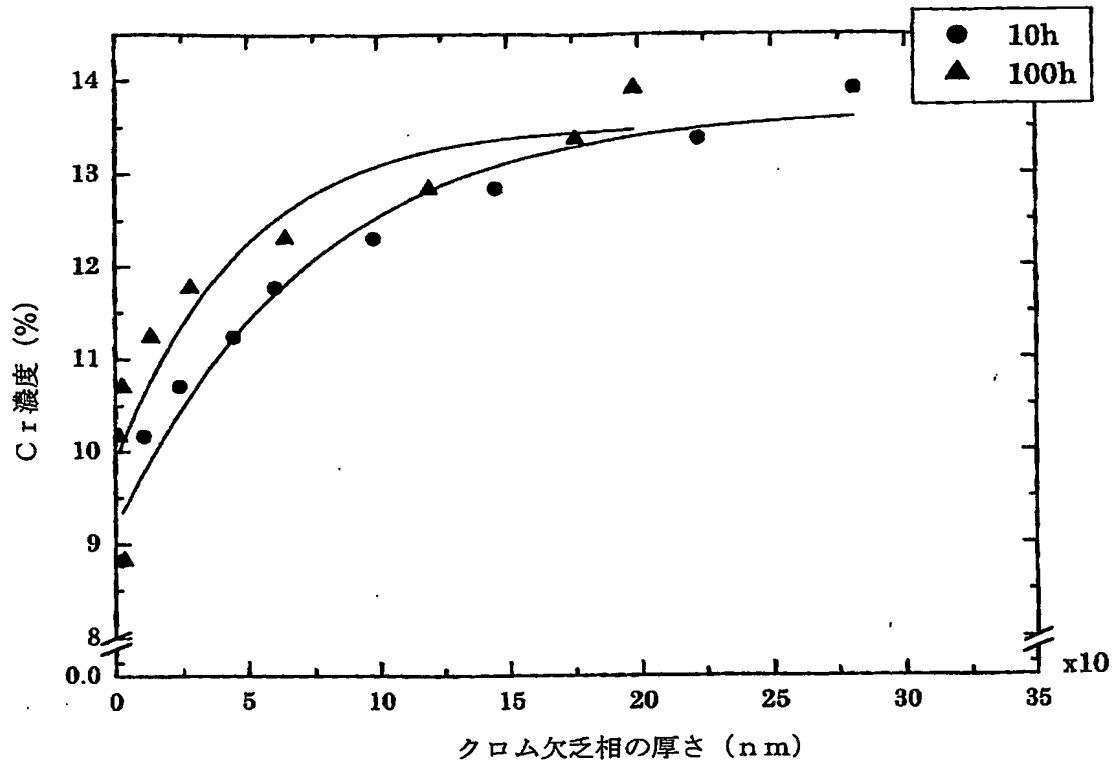
【図 1 1】



【図 1 2】



【図13】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 インコネル 6 0 0 合金などクロムを含有するニッケル基合金のクロム欠乏相の従来の検査方法は表面を腐食したり、破断させたりするために破壊を伴い非破壊検査の理念に反する方法である。また、表面のクロム欠乏相の情報しか得ることが出来なかった。

【構成】 クロムを含むニッケル基合金の熱鋭敏化による粒界腐食を検査する方法において、該合金のクロム欠乏相のクロム濃度に対応するキュリー温度の最低から最高までの範囲内における測定温度範囲を等分した各測定温度でのテストピースの飽和磁化 $M_s(T_i)$ を測定することにより、所定の演算式によりテストピースのクロム欠乏相の平均の空間分布、すなわち結晶粒界付近のクロム欠乏相のクロム濃度別体積を定量的に測定する。

【選択図】 図 1 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [396020800]

1. 変更年月日 1998年 2月24日
[変更理由] 名称変更
住 所 埼玉県川口市本町4丁目1番8号
氏 名 科学技術振興事業団